

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 21 842 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 23 C 22/80
C 23 C 22/34

②1 Aktenzeichen: 199 21 842.0
②2 Anmeldetag: 11. 5. 1999
④3 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 21 842 A 1

⑦1 Anmelder:

Metallgesellschaft AG, 60325 Frankfurt, DE;
Bayerische Motoren Werke AG, 80809 München,
DE

⑦2 Erfinder:

Müller, Peter, 85598 Baldham, DE; Wendel, Thomas,
65824 Schwalbach, DE; Wietzoreck, Hardy, 65934
Frankfurt, DE; Bittner, Klaus, 60385 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Vorbehandlung von Aluminiumoberflächen durch chromfreie Lösungen

⑤7 Bei einem Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit gegebenenfalls vorbeschichteten Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie für eine sich daran anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung unterwirft man die Werkstücke einer dreistufigen Behandlung durch

- a) Spülen mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung,
- b) Spülen mit Wasser,
- c) In-Kontakt-Bringen mit einer wäßrigen, sauren Lösung, die chrom- und polymerfrei ist und Ti und Zr als komplexe Fluoride in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Zr von 2 : 1 bis 1 : 2 enthält, in der Weise, daß nach dem nachfolgenden Auftrocknen ein Schichtgewicht von 2 bis 15 mg/m² (ber. als Ti/Zr-Metall) resultiert, wobei in Abhängigkeit von der Applikationsform mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und unterschiedlicher pH-Werte gearbeitet wird.

DE 199 21 842 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit gegebenenfalls vorbehandelten Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie für eine sich daran anschließende korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Konversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder durch Lackieren.

Zur chemischen Oberflächenbehandlung von Metallen, beispielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken, Klebern und Kunststoffen, sind Verfahren bekannt, bei denen in der ersten Stufe die Metalloberfläche gereinigt, in der zweiten Stufe mit Wasser gespült und in der dritten Stufe schließlich mit einer wäßrigen, chemische Umwandlungsüberzüge bildenden Lösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet wird. Hierdurch wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und der Reaktionsbedingungen die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z. B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen, gegebenenfalls in Form von Folien, durch eine wesentlich größere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.

Verfahren der vorgenannten Art arbeiten z. B. mit einer wäßrigen Lösung, die sechswertiges Chrom, dreiwertiges Chrom, Alkaliionen und Siliciumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält und Überzüge für die elektrische Isolation, für den Korrosionsschutz und als Haftgrund für Lacke und dergleichen erzeugt (DE-AS 17 69 582).

Infolge der Anwesenheit von sechswertigem Chrom ist diesen Verfahren der Nachteil gemeinsam, daß insbesondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels und der Handhabung des beschichteten Metalls erforderlich sind.

Um die mit der Verwendung von Lösungen, die sechswertiges Chrom enthalten, verbundenen Nachteile zu vermeiden, sieht eine andere Verfahrenskategorie zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen speziell für Aluminiumoberflächen, eine Behandlung mit Kompositionen auf Basis der Fluoro-Anionen des Zirkons und/oder Titans vor (US-A-41 48 670, FR-A-942 789, EP-A-106 389, EP-A-825 280).

In jüngerer Zeit erlangt die Verwendung von Werkstücken mit Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen im Fahrzeugbau zunehmend an Bedeutung. Wesentliche Gründe hierfür sind die Reduktion des Fahrzeuggewichts, aber auch die günstige Recyclingfähigkeit derartiger Werkstücke. Dabei ist es im allgemeinen üblich, Fahrzeuge aus mehreren, in der Regel zuvor spanlos umgeformten Teilen, die aus Werkstücken mit Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehen, aber auch mit solchen aus Stahl und/oder verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl zu verbinden. Die mit Abstand wichtigsten Formen des Verbindens beziehungsweise Zusammenfügens sind Schweißen oder Kleben.

An das Verbinden der Teile schließt sich regelmäßig eine korrosionsschützende Behandlung an, die je nach Beschaffenheit der verbundenen Teile aus einer Phosphatierbehandlung, einer chromfreien Konversionsbehandlung, einem Primerauftrag oder einer Lackierung bestehen kann.

Damit ein einwandfreies Verbinden der Teile mit Oberflächen aus Aluminium beziehungsweise aus Aluminiumlegierungen miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem beziehungsweise legierungsverzinktem Stahl gewährleistet ist, muß sichergestellt sein, daß die Oberflächen des Aluminiums beziehungsweise der Aluminiumlegierung frei von Aluminiumoxid beziehungsweise Oxiden eventueller Legierungsbestandteile des Aluminiums sind. Eine sich hierfür anbietende Beizbehandlung führt nicht zum Ziel, da sich die Aluminiumoberfläche nach kürzester Zeit mit einer neuen Oxidschicht überzieht.

Um das vorstehend skizzierte Problem zu lösen, sieht das Verfahren der EP-B-700 452 vor, Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten permanent korrosionsschützenden Behandlung zur Vorbehandlung mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt zu bringen, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt 100 bis 4000 mg/l enthalten und einen pH-Wert von 0,3 bis 3,5 aufweisen. Zwischen Vorbehandlung und permanent korrosionsschützender Konversionsbehandlung werden die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen einem spanlosen und/oder spanabhebenden Verformungsprozeß unterzogen, und/oder miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl durch Kleben und/oder Schweißen verbunden. Die Applikation der gegebenenfalls Polymere bestimmter Beschaffenheit enthaltenden Lösung kann im Spritzen, Tauchen oder im No-Rinse-Verfahren erfolgen, wobei im Falle des No-Rinse-Verfahrens die Naßfilmmenge zwischen 2 bis 10, vorzugsweise zwischen 4 und 6 ml/m² Metalloberfläche liegen soll.

Unabhängig von der Form der Applikation der Lösung ist es vorteilhaft, bei Temperaturen zwischen 40 und 85°C zu trocknen. Zwecks Reinigung werden die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen vor der ersten Konversionsbehandlung sauer oder alkalisch gereinigt, vorzugsweise erfolgen vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung noch Reinigungsschritte und Zwischenspülungen mit Wasser und/oder mit aktivierenden Spülbädern.

Aus den Angaben zu den Konzentrationen an Fluoro-Anionen der zu applizierenden Lösungen einerseits und der Naßfilmmenge andererseits ergibt sich für den Fall des Auftrages einer Fluoro-Titanat enthaltenden Lösung eine Auflage von 0,06 bis 11730 mg/m², vorzugsweise von 0,12 bis 7,04 mg/m² (jeweils angegeben als Titan-Metall) und für den Fall des Auftrages einer Fluoro-Zirkonat enthaltenden Lösung eine Auflage von 0,09 bis 17780 mg/m², vorzugsweise von 0,18 bis 7,04 mg/m² (jeweils angegeben als Zirkon-Metall).

Die der Konzeption der vorliegenden Erfindung vorausgegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Vielzahl der in der EP-B-700 452 beschriebenen Ausgestaltungsmöglichkeiten zu wenig vorteilhaften Ergebnissen, insbesondere hinsichtlich des mit der ersten chemischen Konversionsbehandlung erreichten temporären Korrosionsschutzes und des für die Herstellung von Schweißverbindungen wichtigen Durchgangswiderstandes, führen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit

gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie eine sich daran anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Konversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder Lackieren bereitzustellen, das regelmäßig zu Werkstücken mit einem hinreichend niedrigen Durchgangswiderstand bei gleichzeitig guten Klebe-Zugscherwerten und guten vorübergehenden Korrosionsschutzwerten führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Werkstücke

- a) mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen beizt,
- b) mit Wasser spült,
- c) mit einer wäßrigen, sauren Lösung, die chrom- und polymerfrei ist und Ti und Zr als komplexe Fluoride in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Zr von 2 : 1 bis 1 : 2 enthält, in der Weise in Kontakt bringt, daß nach dem nachfolgenden Auftrocknen ein Schichtgewicht von 2 bis 15 mg/m² (berechnet als Ti/Zr-Metall) resultiert, man beim In-Kontakt-Bringen des Werkstückes Lösungen einsetzt, die bei Tauch- oder Spritz-Applikation 300 bis 700 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweisen und bei Applikation im Rollenauftragsverfahren 5000 bis 15 000 mg/l Fluorid (berechnet als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 1,0 bis 3,0 aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß weder bei der Applikation von Lösungen, die nur Fluoro-Titanat oder nur Fluoro-Zirkonat enthalten, noch bei Applikation von Lösungen, bei denen das Gewichtsverhältnis von Titan : Zirkon außerhalb des Gewichtsverhältnisses von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt, beziehungsweise bei Applikation von Lösungen, die zu Auflagegewichten von Titan/Zirkon außerhalb des Bereiches von 2 bis 15 mg/m² (ber. als Titan/Zirkon-Metall) führen, bezüglich der Aufgabengstellung zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Im Hinblick auf das einzustellende Auflagegewicht ist es daher von entscheidender Bedeutung, daß je nach Art der Applikation hinsichtlich der Konzentration der Fluoro-Anionen und des pH-Wertes unterschiedlich beschaffene Lösungen eingesetzt werden.

Zur Erlangung des mit der Erfindung verfolgten Zieles ist es weiterhin wesentlich, daß die Werkstücke mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen, gebeizt werden. Eine alkalische Reinigung hat beispielsweise die Entstehung von Titan/Zirkon-Schichten mit schlechten Durchgangswiderstandswerten zur Folge. Gleiches gilt für Schichten, die unter Verwendung polymerhaltiger Lösungen erhalten werden, weshalb die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Lösungen polymerfrei sein müssen.

Die Verbindung der erfindungsgemäß vorbehandelten Werkstücke kann mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls andersartig vorbeschichteten, z. B. phosphatierten Werkstücken, mit Oberflächen aus Aluminium oder dessen Legierungen geschehen. Sofern eine Verbindung mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl beabsichtigt ist, können diese Teile blanke oder vorbeschichtete Oberflächen aufweisen. Eine geeignete Vorbeschichtung kann z. B. eine Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von maximal 2 g/m² oder eine Schicht eines leitfähigen Primers sein.

Sofern die Werkstücke beölt sind, ist dem Beizprozeß eine Reinigungs-/Entfettungsstufe vorzuschalten oder der Beizprozeß ist in der Weise zu führen, daß eine gleichzeitige Reinigung/Entfettung erfolgt. Letzteres kann durch Zusatz von Tensid zur Beizlösung geschehen.

Als Verfahren zur Phosphatierbehandlung stehen solche, die mit Lösungen auf Basis Zinkphosphat, insbesondere entsprechend der Niedrigzink-Technologie, oder mit Alkaliphosphat arbeiten, im Vordergrund. Die Lösungen können durch Zusatz weiterer geringer Mengen von mehrwertigen Kationen, wie Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer oder Mangan, modifiziert sein.

Zur chromfreien Konversionsbehandlung gelangen insbesondere saure Lösungen der Fluoro-Komplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, aber auch Bor und Silicium, gegebenenfalls mit einem Gehalt an organischem Polymer, zum Einsatz.

Als Primer können sogenannte Reaktionsprimer oder Haftgrundmittel aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäße Vorbehandlung der Werkstücke stellt einen hinreichenden, vorübergehenden Korrosionsschutz für längere Lagerzeiten sicher. Während dieser Zeit erfolgt keine negative Beeinflussung der Schweißbarkeit, insbesondere des elektrischen Widerstandsschweißens, oder der Verklebbarkeit. Auch ist mit Blick auf die Schweißbarkeit gewährleistet, daß der Durchgangswiderstand an allen Oberflächenbereichen des Werkstückes praktisch gleich ist.

Werkstücke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Band, Blech und Einzelteile, wie Profile.

Die Applikation der Lösung gemäß Stufe c) kann im Spritzen oder Tauchen jeweils mit oder ohne Wasserspülung erfolgen. Bei Applikation ohne Wasserspülung ist es vorteilhaft, überschüssige Behandlungslösung durch Abquetschrollen zu entfernen.

Bei der Behandlung von Blech oder Band ist die Aufbringung der Behandlungslösung nach dem Roll Coater-Verfahren besonders vorteilhaft. Es erlaubt in einem Arbeitsgang eine definierte Einstellung der gewünschten Naßfilmdicke.

Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Applikationsarten der Lösung wird das Werkstück getrocknet beziehungsweise die Lösung aufgetrocknet. Objekttemperaturen von 30 bis 90°C sind besonders vorteilhaft.

Zum Ansatz der Behandlungsflüssigkeiten werden üblicherweise Konzentrate verwendet, die mit salzarmem Wasser, vorzugsweise vollentsalztem Wasser, auf die jeweils einzustellenden Konzentrationen verdünnt werden. Besonders vorteilhaft ist es zwecks Vermeidung des Eintrags von Alkali-Ionen, die benötigten Fluoro-Anionen des Zirkons und Titans mit Hilfe der freien Säuren einzubringen und den jeweiligen pH-Wert im Bedarfsfall durch Zugabe von Ammoniak einzustellen.

Das Beizen der Werkstücke (Verfahrensstufe a) geschieht mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung. Es kann elektrolytisch oder chemisch erfolgen. Beim elektrolytischen Beizen ist als Mineralsäure Phosphorsäure besonders geeignet. Das Beizen auf chemischem Wege, dem wegen der apparativ weniger aufwendigen Arbeitsweise in der Regel der Vorzug gegeben wird, kann mit Salpetersäure oder Salpetersäure/Flußsäure vorgenommen werden. Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die Werkstücke mit einer Lösung im Spritzen oder

Tauchen gebeizt, die Tensid, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure enthält, wobei sich Lösungen, die 3 bis 8 g/l Schwefelsäure, 50 bis 150 mg/l nicht komplex gebundenes, freies Fluorid und 1 bis 3 g/l nichtionogenes Tensid enthalten, als besonders geeignet erwiesen haben. Als nichtionische Tenside sind Ethylenoxid-Addukte an Fettalkohole und beispielsweise Abietinsäure besonders geeignet.

- 5 Die Messung des freien Fluorids wurde mit einer Fluoridsensitiven Elektrode durchgeführt, wobei die Kalibrierung der Elektrode mit Lösungen vorgenommen wurde, deren pH-Wert identisch mit dem der zu prüfenden Lösung war.

Um in der nachfolgenden Behandlung gemäß Stufe c) Schichten mit einem optimalen Durchgangswiderstand zu erzielen, sollte der Beizprozeß in der Weise geführt werden, daß ein Metallabtrag von ca. 0,1 bis 0,6 g/m² Werkstückoberfläche erhalten wird.

- 10 Die sich an das Beizen der Werkstücke anschließende Wasserspülung – entsprechend Stufe b) - erfolgt vorzugsweise in mehreren Spülstufen, wobei es besonders vorteilhaft ist, das Spülwasser kaskadenartig dem Werkstück entgegengerichtet zu führen. Dabei sollte die letzte Spülstufe mit vollentsalztem Wasser durchgeführt werden. Durch die sich an die Beiz- und Spülstufe anschließende Behandlung gemäß Stufe c) wird verhindert, daß auf den Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierung ein erneutes Wachstum einer Oxidschicht auftritt.

- 15 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Werkstücke in Stufe c) mit einer kolloidale Kieselsäure enthaltenden Lösung in Kontakt zu bringen. Durch den Gehalt der Lösung an Kieselsäure wird bei einer nachfolgenden Lackierung die Lackhaftung verbessert. Eine nachteilige Beeinflussung des Durchgangswiderstandes erfolgt nicht. Eine besonders geeignete Kieselsäure ist pyrogene Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 25 nm. Besonders vorteilhafte Auflagegewichte liegen zwischen 2 und 30 mg/m² (ber. als Si). Aufgrund dieser Angaben sind die einzustellenden Kieselsäurekonzentrationen in den jeweiligen, in Stufe c) zur Anwendung gelangenden Behandlungslösungen anhand weniger Versuche in einfacher Weise zu ermitteln. Bei Applikation der Lösung im Roll Coater-Verfahren läßt sie sich über die aufzubringende Naßfilmmenge leicht errechnen.

- 20 Im Falle einer sich an Stufe c) anschließenden Folgebehandlung durch spanlose Umformung sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, auf die Werkstücke ein Schmiermittel aufzubringen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Umformöle auf Mineralölbasis, die vollsynthetisch oder nativ sein können, oder um Trockenschmierstoffe auf Basis Polyethylen/Polyacrylat.

- 25 Vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung ist es in der Regel zweckdienlich, Reinigungs- und Wasserspülstufen zwischenschalten. Bei einem vorgesehenen Primer- oder Lackauftrag empfiehlt sich eine vorherige Trocknung. Sofern sich eine chromfreie Konversionsbehandlung anschließen soll, kann bei Applikation im Tauchen oder Spritzen auch naß in naß, d. h. ohne vorherige Trocknung, gearbeitet werden. Bei Applikation gemäß dem Roll Coater-Verfahren ist eine Zwischentrocknung unerlässlich. Für den Fall einer nachfolgenden Phosphatierbehandlung, die ebenfalls naß in naß erfolgen kann, ist es zweckmäßig, eine Aktivierungsbehandlung, beispielsweise mit einem Titan und Phosphat enthaltenden Aktivierungsmittel, vorzusehen.

- 30 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden regelmäßig Werkstücke mit Schichten erhalten, die ein einwandfreies Verformen und/oder Verkleben bzw. infolge des geringen und über die Werkstückoberfläche gleichmäßigen elektrischen Durchgangswiderstandes ein einwandfreies und problemloses Verschweißen gestatten. Darüber hinaus sind die Werkstücke für eine sich anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung bestens geeignet.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

40 Beispiele

Mit Ausnahme eines Blechsatzes, der alkalisch gereinigt wurde (Beispiel 1), wurden Bleche aus Aluminiumlegierungen der Qualität AA 6016 und AA 5182 zunächst bei einer Temperatur von 50°C im Tauchen oder Spritzen entfettend gebeizt. Die Beizlösung enthielt

- 45 6 g/l Schwefelsäure (100%-ig)
100 mg/l Flußsäure (100%-ig)
2 g/l nichtionisches Tensid, bestehend aus ethoxyliertem Fettalcohol und ethoxylierter Abietinsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 1.

- Der Beizprozeß wurde in der Weise geführt, daß der Beizabtrag
50 bei der Legierung AA 5182 0,3 bis 0,4 g/m² und
bei der Legierung AA 6016 0,2 bis 0,3 g/m² betrug. Hierzu waren Behandlungszeiten zwischen 5 und 20 sec erforderlich.

Im Anschluß daran wurden die Werkstücke gründlich mit Wasser, in der letzten Stufe mit vollentsalztem Wasser, gespült. Die am Einzelblech gemessenen Durchgangswiderstände betrugen bei Legierung AA 5182 6 bis 8 µ-Ohm, bei der Legierung AA 6016 9 bis 11 µ-Ohm.

- 55 Danach erfolgte eine Behandlung mit Lösungen der Hexafluorsäuren des Titans und/oder Zirkons, deren Daten hinsichtlich der Konzentration an Titan und/oder Zirkon, des pH-Wertes und der Applikationsform in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Soweit erforderlich erfolgte die Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniaklösung.

60

65

Tabelle 1

Bei- spiel	Konzentration in mg/l					pH-Wert	Applika- tion
	Ti	Zr	TiF6	ZrF6	TiF6+ZrF6		
1	354	360	1197	810	2007	2,4	Tauchen
2	354	360	1197	810	2007	2,4	Tauchen
3	362	1074	1224	2416	3640	1,9	RollCoater
4	1075	360	3634	810	4444	1,8	RollCoater
5	700	0	2367	0	2367	2	Tauchen
6	60	60	203	135	338	4,2	Spritzen
7	120	120	406	270	676	4,1	Tauchen
8	1328	1328	4490	2987	7477	2	RollCoater
9	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
10	0	40	0	90	90	4,2	Tauchen
11	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
12	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
13	2700	2600	9128	5849	14977	1,8	RollCoater

Die Applikation der Lösungen, die Raumtemperatur besaßen, geschah im Tauchen oder gemäß dem Roll Coater-Verfahren, wobei die Tauchdauer bzw. Naßfilmdicke in der Weise gewählt wurde, daß die in Spalte 2 der Tabelle 2 genannten Auflagegewichte (ber. als Titan- bzw. Zirkon-Metall) resultierte. Im Falle der Applikation durch Tauchen oder Spritzen wurde überschüssige Behandlungslösung durch Abquetschrollen entfernt und anschließend die behandelte Oberfläche getrocknet. Das Trocknen bzw. das Auftrocknen bei der Roll Coater-Applikation erfolgte bei jeweils 60°C.

Tabelle 2

Bei- spiel	Auflage (mg/m ²)				Durchgangswiderstand				Klebe-Zugscherwerte (N/mm ²)			
	6016	5182	6016	5182	6016	5182	6016	5182	6016	5182	6016	5182
	Ti	Ti	Zr	Zr	direkt		n. 30 Tagen		Anfang		20 Rdn SCAB	
1	10		10		114		147		12,6		11,2	
2	10		10		30		92				12,2	
3	3		8		21		52		13,1		11,4	
4	8		3		49		80		12,8		11,2	
5	10				40		68		13,3		11,0	
6	2		2		4		8		14,2		13,0	
7	6		6		22		23		13,3		12,4	
8	4		4		12		20		13,5		13,0	
9	6	7	4	5	18	10	31	34	15,8		16,8	11,5
10			8	8	26	38	45	95	16,4		17,4	12,1
11	5	4	3	4	11	9	27	36	15,7		16,8	11,8
12	4	4	4	4	10	18	24	35	15,3	16,7	15,3	14,7
13	4	4	4	4	21		30		17,8		16,7	

In den Spalten 3 und 4 der Tabelle 2 sind die bei Einzelblechmessungen erhaltenen Durchgangswiderstände in μ -Ohm bzw. die Klebe-Zugscherwerte in N/mm² wiedergegeben. Die Messung der Durchgangswiderstände wurde unmittelbar nach der Trocknung/Auftrocknung (erste Reihe "direkt") und nach einer Lagerung von 30 Tagen (zweite Reihe "n. 30 Tagen") durchgeführt. Sie erfolgte gemäß DVS-Merkblatt 2929 mit Kupferelektroden mit 20 mm Durchmesser.

Die Klebe-Zugscherwerte wurden mit Zugscherversuchen gemäß DIN 53283 mit Hilfe eines im Handel erhältlichen Zwei-Komponenten-Epoxi-Klebers ermittelt. Die erste Reihe der Spalte 4 von Tabelle 2 gibt die Meßwerte an, die unmittelbar nach der Verklebung erhalten wurden, die zweite Reihe zeigt die Meßwerte an, die nach 30 Tagen Salzsprüh-Kondenswasser-Wechseltest entsprechend VDA 621-415 erhalten wurden.

Den Meßwerten der Tabelle 2 läßt sich folgendes entnehmen. Die zum Nachweis der Notwendigkeit einer sauren Beizbehandlung in Stufe a) im Beispiel 1 vorgenommene Behandlung der Aluminiumbleche mit einem alkalischen Reiniger führt zu Blechen mit zwar guten Klebe-Zugschereigenschaften, aber mit extrem schlechten Durchgangswiderständen.

Beispiel 2 läßt erkennen, daß infolge eines zu hohen Auflagegewichtes der bei der Behandlung gemäß Stufe c) erhaltenen Schicht sehr hohe Durchgangswiderstände -insbesondere nach einer Lagerung von 30 Tagen - erhalten werden.

Bei den Beispielen 3 bis 5 und 10 liegen zwar die erhaltenen Auflagegewichte im angestrebten Bereich, jedoch sind infolge des Titan/Zirkon-Verhältnisses in der Behandlungslösung für Verfahrensstufe c) Von ca. 1 : 3 (Beispiel 3) bzw. ca. 3 : 1 (Beispiel 4) bzw. infolge der Zirkonfreiheit (Beispiel 5) bzw. der Titanfreiheit (Beispiel 10) der Lösung die erhaltenen Durchgangswiderstände, insbesondere nach 30-tägiger Lagerung, nicht akzeptabel.

Demgegenüber zeigen die Beispiele 6 bis 9 und 11 bis 13, daß bei Einhaltung der erfindungswesentlichen Bedingungen hinsichtlich Art der Beizbehandlung, des Ti/Zr-Verhältnisses, des erzeugten Auflagegewichtes, der jeweiligen Konzentrations- und pH-Bereiche der Behandlungslösungen Schichten mit extrem guten Durchgangswiderständen bei gleichzeitig guten Klebeeigenschaften erhalten werden.

Die Ergebnisse des Korrosionsschutzes waren in allen Fällen gut.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit gegebenenfalls vorbeschichteten Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie für eine sich daran anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Konversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder durch Lackieren, wobei man die Werkstücke

- a) mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen beizt,
 b) mit Wasser spült,
 c) mit einer wäßrigen, sauren Lösung, die chrom- und polymerfrei ist und Ti und Zr als komplexe Fluoride in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Zr von 2 : 1 bis 1 : 2 enthält, in der Weise in Kontakt bringt, daß nach dem nachfolgenden Auftrocknen ein Schichtgewicht von 2 bis 15 mg/m² (ber. als Ti/Zr-Metall) resultiert, man beim In-Kontakt-Bringen des Werkstückes Lösungen einsetzt, die bei Tauch- oder Spritz-Applikation 300 bis 700 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweisen und bei Applikation im Rollenauftragsverfahren 5000 bis 15000 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 1,0 bis 3,0 aufweisen. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Werkstücke mit einer Tensid, Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltenden Lösung beizt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man die Werkstücke mit einer Lösung beizt, die 3 bis 8 g/l Schwefelsäure, 50 bis 150 mg/l freies Fluorid und 1 bis 3 g/l nichtionisches Tensid enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei man die Werkstücke in Stufe c) mit einer kolloidale Kieselsäure enthaltenden Lösung in Kontakt bringt. 15
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei man für den Fall der Vorbehandlung der Werkstücke für die spaalose Umformung vor dem Umformungsprozeß ein Schmiermittel aufbringt.
6. Verfahren nach einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei man vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung Reinigungs-, Wasserspül- und gegebenenfalls Aktivierungsbehandlungen vornimmt. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65